



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

스핀코팅과 수열합성방법을 이용한 그래핀 박막 합성

Synthesis of graphene film by
spin-coating and hydrothermal method

2017년 8월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

이 준 호

스핀코팅과 수열합성방법을 이용한 그래핀 박막 합성

Synthesis of graphene film by
spin-coating and hydrothermal method

지도교수 김 용 협

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2017년 6월

서울대학교 대학원
기계항공공학부
이 준 호

이준호의 공학석사 학위논문을 인준함
2017년 6월

위 원 장 여 재 익 (인)

부위원장 김 용 협 (인)

위 원 김 현 진 (인)

국문초록

그래핀(Graphene)은 2차원 구조를 갖는 재료로써 탄소로 이루어진 육각형의 벌집구조로 이루어진 단원자 두께의 얇은 재료이다. 이러한 그래핀은 강철보다 뛰어난 인장강도, 실온에서의 높은 열전도성, 뛰어난 전기전도성, 유연하며 투명한 성질까지 가지는 재료로 많은 과학자 및 공학자들에게 각광을 받고 있다.

그래핀을 얻는 방법에는 기계적 박리법, 에피택셜(Epitaxial) 성장법, 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 등이 존재하나, 대량으로 그래핀을 합성할 수 없다는 단점이 있다. 이를 대체하기 위하여 강산을 이용하여 흑연(Graphite) 표면과 내부층 사이에 산소기능기를 결합한 이후 그래핀 층을 분리하는 화학적 박리법이 있다. 이렇게 만들어진 산화그래핀(Graphene Oxide)은 추가환원과정을 거쳐서 다시 그래핀(Reduced Graphene)으로 되돌릴 수 있다.

산화그래핀은 높은 비표면적을 가지고, 산소기능기로 인하여 수용액 내에서 안정적인 분산이 가능하다. 이런 특성을 통하여 다른 화학적 반응 유도 및 용액공정이 가능하여 산화그래핀 구조체 및 복합체를 만드는데에 유리하다. 관련한 연구로 에너지 저장 장치의 전극, 투명 전극, 멤브레인 등의 분야에 연구가 활발히 진행 중에 있다.

원심력을 이용하여 목표기판 위에 용액을 도포하는 방식인 스핀코팅(Spin-coating) 방식과 과열증기 상태에서 환원 그래핀 구조

체를 만드는 수열합성방법(Hydrothermal method)을 결합하여 그래핀 박막을 제작하였다. 제작된 그래핀 필름은 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM), 원자간힘 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM), 엑스선회절(X-ray diffraction, XRD), 푸리에 변환 적외선 분광계(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)분석기법을 통하여 박막의 기하학적 구조, 화학적 구조의 특성을 분석하였다.

본 논문에서는 스핀코팅과 수열합성방법을 결합하여 별도의 지지체와 첨가물 없이 독립적으로 형상을 유지하고, 유연(flexible)한 그래핀 박막을 제작하였다. 제시한 방법을 통하여 그래핀 나노시트(nanosheet)들을 정렬 및 적층하여 그래핀 박막을 만들었으며 대면적 그래핀 박막을 합성할 수 있었다.

또한, 제작한 그래핀 필름은 스핀코팅에 의한 그래핀 나노시트들의 정렬과 수열합성법을 통한 산화그래핀의 환원으로 내부층 간격을 줄여 이산화탄소/질소의 선택적 분리가 가능한 기체 분리막으로 활용이 가능하다. 이와 더불어 그래핀의 전기적 특성에 기인한 유연 열전지 소자의 전극으로 활용하였다.

주요어 : 산화그래핀, 스핀코팅, 수열합성방법, 그래핀 박막,
기체 분리, 열 전지

학 번 : 2015-22736

목 차

국문초록	i
목차	iii
그림 목차	v
표 목차	vii
1. 서론	1
1.1 그래핀(Graphene)	1
1.2 연구 목표	6
2. 실험	7
2.1 산화그래핀(Graphene Oxide) 합성	7
2.2 스핀코팅법(Spin-coating method)	10
2.3 수열합성방법(Hydrothermal method)	12
3. 결과 및 분석	17
3.1 그래핀 박막 분석	17
3.2 대면적 그래핀 박막 제작	26
3.3 기체 분리(Gas separation)	27
3.4 열 전지(Thermocell)	31

4. 결론	37
참고문헌	38
Abstract	41

그 림 목 차

그림 1 모든 탄소 동소체의 모재로 쓰일 수 있는 그래핀 (a) 플러렌 (0-D) (b) 탄소나노튜브(1-D) (c) 흑연(3-D)	1
그림 2 Top-down 방식	2
그림 3 Bottom-up 방식	3
그림 4 다양한 산소 기능기를 갖는 산화그래핀	4
그림 5 산화그래핀을 이용한 연구(기체분리막, 슈퍼캐패시터)	5
그림 6 산화그래핀을 이용한 연구 목적 : 유연, 대면적, 높은 정렬도를 가지는 그래핀 박막 제작	6
그림 7 산화그래핀 합성방법(Hummers method) 1	7
그림 8 산화그래핀 합성방법(Hummers method) 2	8
그림 9 스핀 코팅 개념도	10
그림 10 스핀 코터(Spin coater ace-200)	11
그림 11 수열합성방법에 의한 구조체 형성 및 환원	12
그림 12 수열합성방법을 통한 산화그래핀의 환원과정	13
그림 13 수열합성방법을 위한 제작기구의 개념도 및 실제 사진	14
그림 14 수면 위에서 유리기관으로부터 그래핀 박막을 분리	15
그림 15 그래핀 박막	15
그림 16 전체 공정 과정 개념도	16
그림 17 스핀코팅 반복횟수에 따른 그래핀 박막 제작	17
그림 18 Free-standing이 가능한 그래핀 박막. 구부러져도 찢어지거나 부서지지 않음. (a) 10회 코팅, (b) 20회 코팅, (c) 30회 코팅	18

그림 19 그래핀 박막 단면의 주사전자현미경 분석 이미지	19
그림 20 산화그래핀 나노시트의 원자간힘 현미경 분석 이미지	20
그림 21 그래핀 박막의 원자간힘 현미경 분석 이미지	21
그림 22 엑스선 회절 분석 이미지	23
그림 23 퓨리에 변환 적외선 분광계 분석 이미지	25
그림 24 대면적 그래핀 박막 제작	26
그림 25 기체 분리를 위한 시편 제작	28
그림 26 기체 분리 장비를 통한 이산화탄소와 질소의 기체 분리, 버블 유량계(Bubble flow meter)	29
그림 27 열 전지 구동 개념도	32
그림 28 열 전지 실험 장비 실험 사진	33
그림 29 그래핀 박막(10mg/mL) 전압-전류-전력 그래프	34
그림 30 그래핀 박막(10mg/mL) + 400℃ 열처리 전압-전류- 전력 그래프	35
그림 31 그래핀 박막과 열처리 그래핀 박막의 전력 밀도 비교	36

표 목 차

표 1 산화그래핀 농도에 따른 그래핀 박막의 투과도 및 선택도 ..	
.....	30
표 2 그래핀 박막과 열처리 그래핀 박막의 내부 저항 비교	35
표 3 그래핀 박막과 열처리 그래핀 박막의 전력 밀도 비교	36

1. 서론

1.1 그래핀(Graphene)

그래핀(Graphene)이란 탄소 원자 한층이 육각형의 벌집 형태 구조를 이루는 2차원의 소재를 말한다. 그래핀을 구성하고 있는 탄소 사이에 존재하는 sp^2 혼성 오비탈 결합으로 안정적인 결합을 하고 있다. 그래핀을 공의 형태(0-D)로 만들면 풀러렌(Fullerene), 튜브 형태(1-D)로 만들면 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 그래핀을 적층(3-D)하면 흑연(Graphite)이 된다. 2차원의 그래핀은 구조로 인한 다양한 장점을 갖는다.

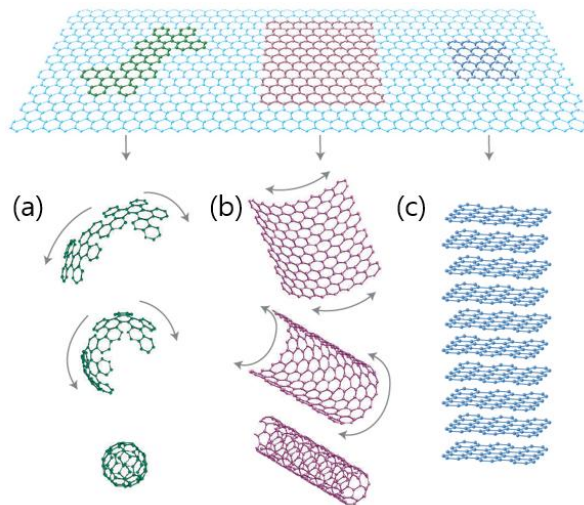


그림 1 모든 탄소 동소체의 모재로 쓰일 수 있는 그래핀 (a) 풀러렌(0-D) (b) 탄소나노튜브(1-D) (c) 흑연(3-D)

0.33nm 두께의 탄소 원자 단층으로 이루어져 매우 얇으며, 박막 형태로 응용이 가능하다. 또한, 구리보다 우수한 전기 전도성, 다이아몬드보다 뛰어난 열전도성을 가지며, 강철보다 기계적 강도가 우수하다. 그에 덧붙여 높은 투과도를 가지는 재료로 투명 전극 소자로의 응용 또한 가능하다.

그래핀을 만드는 방법은 크게 흑연으로부터 그래핀을 만들어내는 방식인 Top-down 방식과 그래핀을 화학적으로 합성하는 방식인 Bottom-up 방식으로 나뉜다.

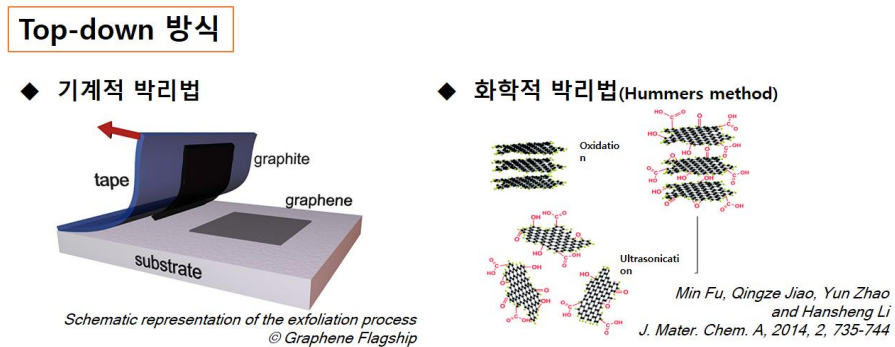


그림 2 Top-down 방식

Top-down 방식은 기계적 박리법과 화학적 박리법으로 다시 나뉜다. 기계적 박리법은 흑연으로부터 스카치테이프의 접착력을 이용하여 그래핀을 물리적으로 분리하는 방법이다. 일반적으로, 스카치테이프 박리법은 2004년 영국 맨체스터 대학의 안드레 가임과 콘스탄틴 노보셀로프 교수에 의하여 처음 발명된 것으로 흑연결정으로부터 그래핀을 직접 분리해내는 방식이다. 테이프를 붙였다 떼어내면 흑연으로부터 여러 층의 그래핀이 떨어져 나오게 된다. 이후 목표 기판 위에 옮겨내면 그래핀을 얻을 수 있게 된다. 화학적 박리법은 강산을 이용하여 흑연을 산화시켜 그래핀 층을 분리해내는 방법이다. 흑연을 산화시키면 층간 내에 산화 화합물이 존재하는 산화흑연(Graphite Oxide)이 생성되며, 친수성이기 때문에 물분자가 면과 면 사이로 침투가 용이

하다. 따라서, 면간 간격이 벌어져 초음파분쇄(Ultrasonication) 처리를 해주면 산화그래핀을 얻을 수 있다. 얻어진 산화그래핀은 추가 환원 과정을 거쳐 다시 그래핀으로 되돌릴 수 있다(Reduced Graphene Oxide).

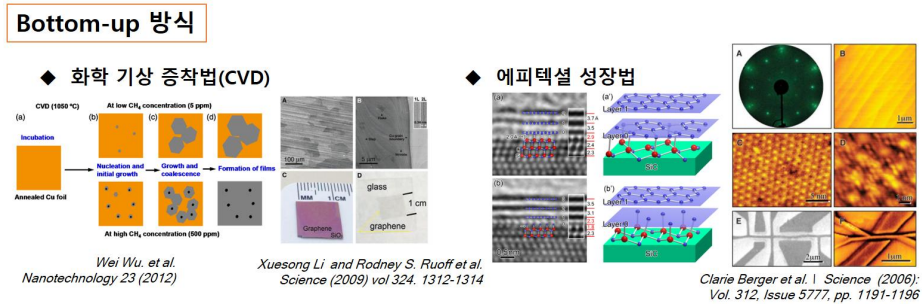
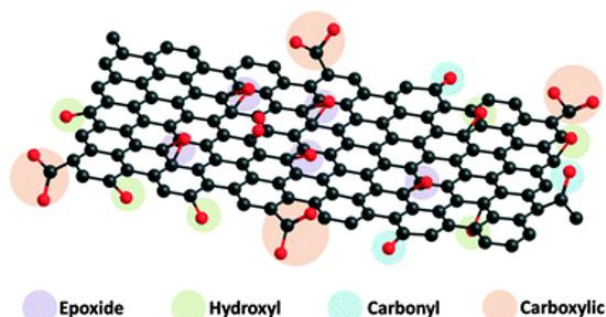


그림 3 Bottom-up 방식

Bottom-up 방식에는 화학 기상 증착법이나 에피텍셀 성장법이 있다. 화학 기상 증착법은 탄소를 잘 흡착하는 전이금속 촉매층을 이용하여 그래핀을 합성하는 방법이다. 고온에서 메탄, 수소 등의 혼합가스를 반응시켜 얻을 수 있다. 에피텍셀 성장법은 고온에서 결정으로 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소가 표면의 결을 따라 그래핀을 얻는 방법이다.

앞서 언급한 그래핀 합성 방법들 중 화학적 박리법을 제외한 나머지 합성 방법들은 고순도의 그래핀을 합성해낼 수 있으나 대량생산이 불가하며 고비용이 발생한다는 단점이 있다. 화학적 박리법은 흑연으로부터 균질의 대량 산화그래핀을 얻을 수 있으나 고순도의 그래핀을 얻기에는 무리가 있다. 한편, 화학적 박리법을 통해 얻어진 산화그래핀은 표면에 붙어있는 산소 기능기로 인한 용액 상태에서의 용이한 분산과 복합재료로 응용이 가능하다는 장점 때문에 산화그래핀 자체로서의 연구도 활발하게 진행 중에 있다.



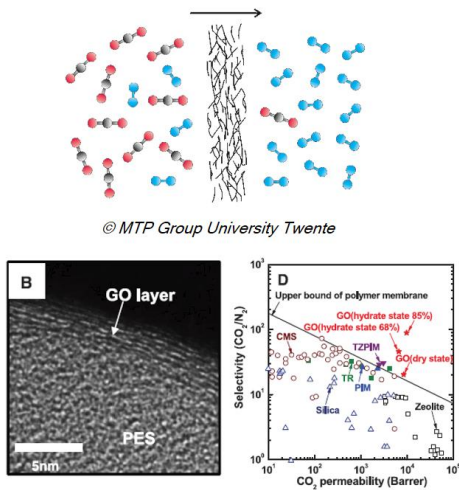
*Oxygen functional groups found on graphene oxide, including
 epoxide, hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups.
 Chun Kiang Chua and Martin Pumera.
 Chem. Commun., 2016, 52, 72-75*

그림 4 다양한 산소 기능기를 갖는 산화그래핀

산화그래핀은 그래핀 소재를 액상에서 대량으로 생산하기 위해 고안된 방법으로부터 나온 재료이다. 따라서 초기 산화그래핀에 관련한 연구들은 환경을 통해서 그래핀에 가까운 고순도의 그래핀을 얻기 위한 연구들에 집중되었으나, 최근에는 산화그래핀 자체의 특성에 집중한 연구가 진행 중에 있다. 여러 화학 반응을 통하여 산화그래핀 표면의 산소기능기들에 원하는 특성을 도입하여 고분자 복합체, 화학 및 바이오센서, 촉매 반응 등 여러 분야의 응용을 가능하게 한다. 한양대 박호범 교수 연구팀에서는 산화그래핀의 적층을 이용하여 기체 분리막으로 적용하였다. 산화그래핀 나노시트들을 상용 분리막 위에 스핀코팅하여 내부에 존재하는 미세한 간격으로 이산화탄소 기체를 선택적으로 분리하는 연구이다. 그 밖에 높은 비표면적 특성 및 산화그래핀 환원물의 층간거리를 조절을 활용, 높은 전기전도도 및 우수한 기계적 물성을 보이므로 에너지 저장 소재로 활용이 가능하다. 더불어 다양한 재료와 결합이 가능하므로 에너지 저장소재로서 적용 가능한 이종재료와의 결합이 가능하다.

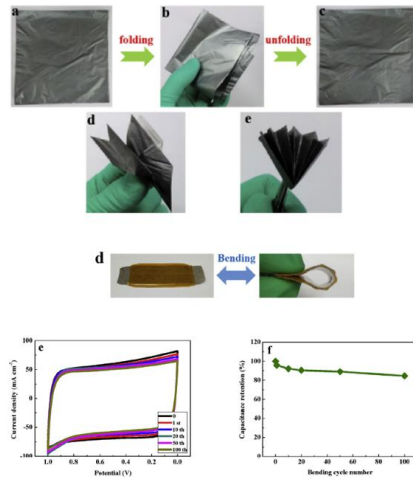
연구동향

◆ 기체분리막



H.W. Kim et al. *Science* (2013): Vol. 342, Issue 6154, pp. 91-95

◆ 슈퍼캐패시터(에너지 저장 소재)

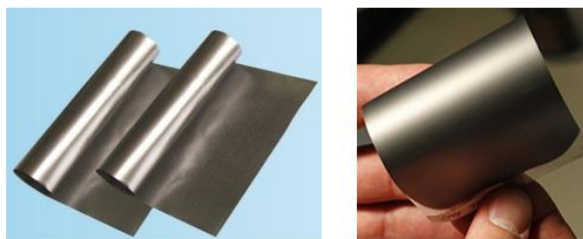


Xingke Ye et al. *Carbon* 114 (2017) 424-434

그림 5 산화그래핀을 이용한 연구 (기체분리막, 슈퍼캐패시터)

1.2 연구 목표

기존에 알려져 있던 그래핀 박막을 제작하는 방법 여러 종류가 존재한다. 용액캐스팅(drop-casting), 디핑(dipping), 스프레이 코팅(spray coating), 스핀코팅(spin-coating), 전기영동(electrophoresis), 필터링을 통한 전이법 등이 사용되고 있다. 그러나 제시된 방법으로 만들어진 그래핀 박막은 박막을 이루는 그래핀 나노시트들의 정렬성이 좋지 않거나 기계적 강도가 좋지 않거나 혹은 대면적 제작이 어렵다는 단점을 갖는다.



**Flexibility and Large-area
Highly-aligned structure**

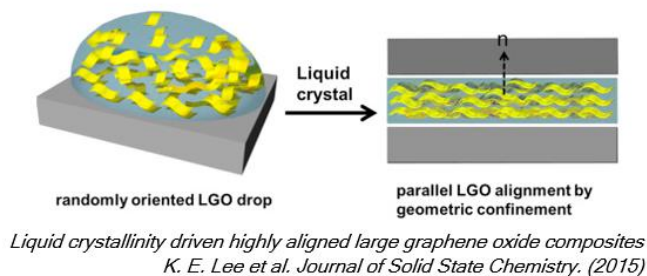


그림 6 산화그래핀을 이용한 연구 목적 : 유연,
대면적, 높은 정렬도를 가지는 그래핀 박막 제작

본 연구의 목표는 앞서 언급했던 산화그래핀의 특성을 활용하여 유연하

고 대면적의 그래핀 나노시트들의 정렬도가 높은 그래핀 박막을 제작하는 것이다. 스핀코팅과 수열합성방법을 결합하여 별도의 지지체와 첨가물 없이 독립적으로 형상을 유지하고, 유연(flexible)한 그래핀 박막을 제작한다, 그리고 제시한 방법을 통하여 그래핀 나노시트(nanosheet)들의 정렬도를 검증한다. 또한, 대면적 그래핀 박막을 합성하는 것이다.

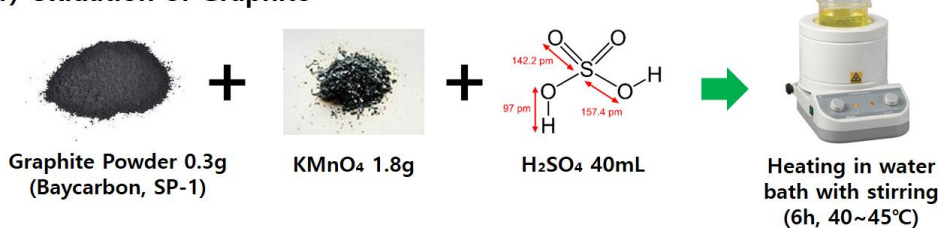
2. 실험

2.1 산화그래핀(Graphene Oxide) 합성

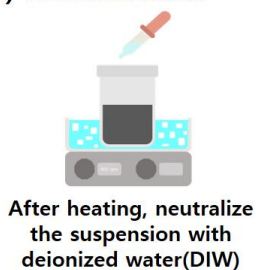
산화그래핀을 얻기 위해서는 일반적으로 알려진 허머방법(Hummers method)를 이용한다. 산화그래핀 수용액을 얻기 위해서는 1) 흑연의 산화과정, 2) 중화과정, 3) 세척, 4) 침전, 5) 감압 여과(Vacuum filtration), 6) 초음파분쇄의 과정을 거치게 된다. 먼저, 산화과정은 다음과 같다. 흑연 0.3g(Baycarbon, SP-1)을 황산(H_2SO_4) 40mL에 과망간산칼륨 1.8g을 100mL 병에 함께 섞어서 45℃ 조건에서 자석교반기를 활용하여 6시간 물중탕 시킨다. 산화과정이 끝나면 용액을 250mL 비커에 옮긴 후, 탈이온수(deionized water)를 한 방울씩 떨어뜨려 서서히 중화시킨다. 이 때, 용액 주변은 10℃ 이하의 조건을 맞춰주기 위해 항온수조를 이용한다. 탈이온수를 한 방울씩 서서히 떨어뜨려주는 이유는 중화열로 인하여 산화흑연들이 일부 환원되어 뭉칠 수 있기 때문이다. 이는 최종적으로 얻어지는 산화그래핀 수용액의 분산도에 악영향을 주게 된다. 중화로 인하여 온도 증가가 추가적으로 일어나지 않는다면 반응이 종료된 것이다. 이후에는 중화과정에서 사용한 비커보다 큰 비커(2L)로 용액 전체를 옮긴 후 탈이온수를 첨가해준다. 이후, 과산화수소수(H_2O_2) 30mL를 첨가해주면 용액의 색이 검은 갈색에서 연한 주황색으로 바뀌게 된다. 15분 자석교반기로 반응시킨 이후, 하루 침전시킨다.

Hummers Method

1) Oxidation of Graphite



2) Neutralization



Keep the temperature 0~10 °C

3) Washing



Add DIW and Hydrogen Peroxide (30mL)

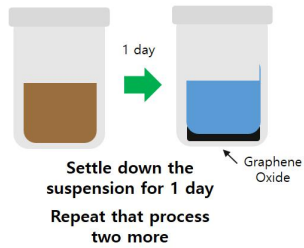
Then, Stir 15 min

그림 7 산화그래핀 합성방법 (Hummers method) 1

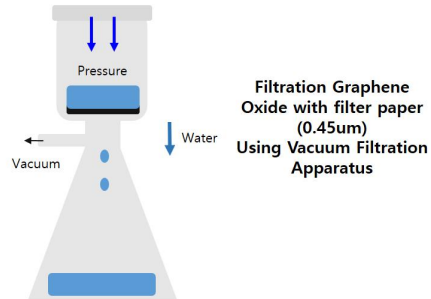
하루 동안 용액을 침전시키면 연한 갈색의 산화흑연이 비커 바닥면에 가라앉아있다. 침전된 산화흑연을 제외한 물을 덜어낸 후 새로운 탈이온수를 채운 이후 다시 하루 동안 침전시킨다. 이 과정을 2회 추가 반복한다. 다음은 감압 여과 장치를 이용하여 가라앉힌 용액의 물을 일부 제외시키고 남은 용액을 여과지(Omnipore, 0.45 μm JH)를 이용하여 여과시킨다. 이후, 여과지에 남은 산화흑연을 70°C 진공조건에서 건조시킨다. 건조된 산화흑연을 특정 농도의 산화그래핀 수용액을 얻기 위해 질량측정 이후 탈이온수에 분산시켜준다. 이 때, 초음파분쇄를 사용하여 산화그래핀 수용액을 만들어준다.

Hummers Method

4) Precipitation



5) Vacuum filtration



6) Dry and Dispersion

Dry the Graphene Oxide at 70°C,
12h in vacuum chamber

Then, disperse GO in DIW
using ultrasonication

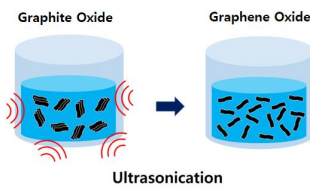
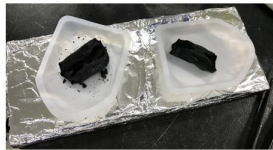


그림 8 산화그래핀 합성방법 (Hummers method) 2

2.2 스펀코팅법(Spin-coating method)

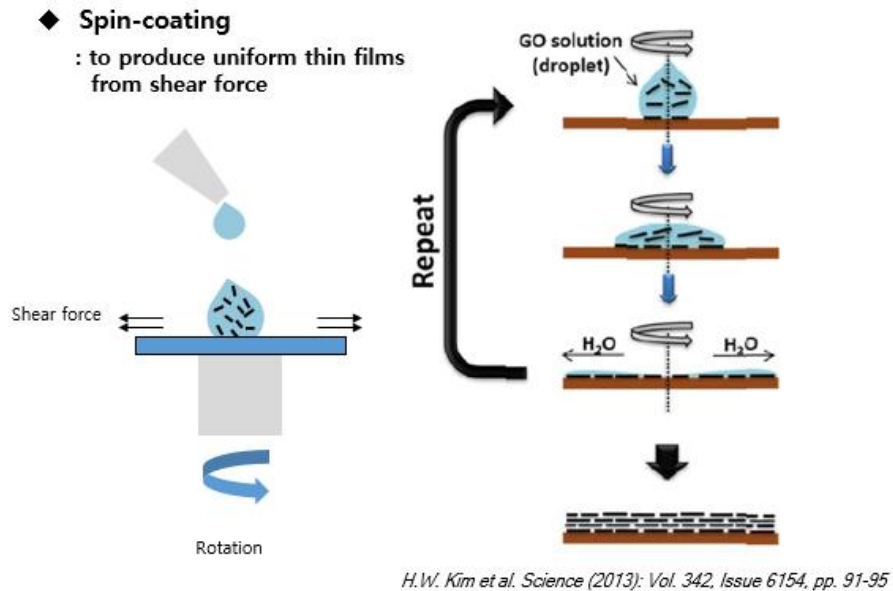


그림 9 스펀 코팅 개념도

스핀코팅은 박막을 만들기 위해 사용되는 방법이다. 일반적으로 기판의 중앙 위에 박막으로 만들고자 하는 용액의 일정량을 떨어뜨린 뒤 높은 속도로 기판을 회전시켜 코팅하는 방식이다. 원심력에 의하여 기판 위의 용액은 기판 전체에 코팅이 된다. 최종 박막의 두께나 그 외의 성질은 용액 자체의 성질 (점도, 건조 시간, 농도, 표면장력 등)에 의해서 결정되며, 그 외의 변수로는 스펀코팅 회전 속도와 코팅 반복 횟수에 영향을 받는다.



그림 10 스핀 코터 (Spin coater ace-200)

스핀코팅 방식은 정적 분배(Static dispense)와 동적 분배(Dynamic dispense)로 나뉜다. 정적분배는 기판이 정지한 상태에서 도포하고자 하는 용액을 떨어뜨린 후 회전을 가한다. 일반적으로 높은 점도의 용액이나 혹은 크기가 큰 기판을 도포하기 위해서는 높은 속도의 회전을 필요로 한다. 동적 분배는 기판이 낮은 속도로 회전하고 있는 동안 도포하는 방식이다. 일반적으로 500 RPM 정도의 낮은 회전 속도의 단계에서 용액을 도포하며, 용액의 손실을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 또한, 도포하고자 하는 용액과 기판 사이의 접착력이 좋지 않을 때 사용하는 방식으로 알려져 있다. 이후 얇은 박막으로 만들고자 한다면, 높은 회전수를 추가하여 기판 전체적으로 도포한다.

본 연구에서 사용되는 기판은 유리 기판(Soda lime glass) $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 크기이며, 코팅 반복 횟수, 산화그래핀 용액의 농도에 따른 박막 제작 양상에 대해서 살펴보려고 한다. 스핀코팅 조건은 1회 코팅 시 산화그래핀 용액 (농도 5mg/mL 또는 10mg/mL) $50\mu\text{L}$ 를 투액하고, 정적 분배 방식을 사용하여 스핀코팅 해준다. 코팅 시간은 총 35초(5초 가속, 30초 유지) 650rpm에서 진행한다. 반복 코팅 과정 중간에 건조시간 3분을 주어, 반복 코팅시 용액이 뭉치는 것을 방지해준다.

2.3 수열합성방법(Hydrothermal method)

수열합성방법은 액상합성법 중 하나로써 고온·고압 조건에서 물 또는 수용액을 이용하여 물질을 합성하는 방법이다. 금속염, 수화물 혹은 금속 분말을 용액 상태 혹은 현탁액 상태에서 용액 자체의 특성을 이용하여 물질을 합성하거나 결정을 성장시키는 것이다. 중국의 Gaoquan Shi 연구팀은 수열합성방법을 이용하여 자가조립된 그래핀 에어로겔을 만들었다. 수용액 상태로 물에 분산되어 있는 그래핀 나노시트들이 고온의 조건에서 부분적으로 겹치게 되고, 유연한 나노 시트들의 상호적인 π - π 결합으로 자가조립이 된다. 고온의 조건에서 자가조립을 하는 이유는 다음과 같다. 고온 상태의 물은 H^+ 와 OH^- 의 이온상태로 해리가 쉽게 된다. 이 때, 수소 이온과 산화그래핀 사이에서 탈수작용(dehydration)이 일어나면서 구조체가 만들어지는 동시에 환원이 일어나는 것이다.

◆ Formation mechanism for film

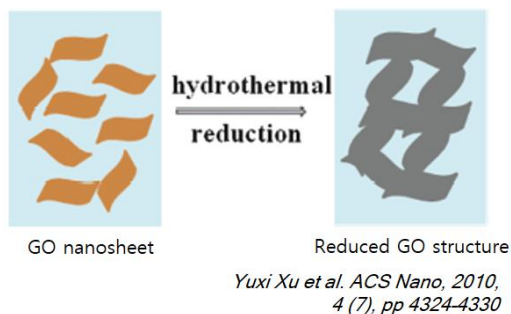


그림 11 수열합성방법에 의한 구조체
형성 및 환원

1) Super heated water

2) Self ionization of water

concentration of H^+ and OH^- ions
is larger than in water at $25^\circ C$

3) H^+ catalyzed dehydration

4) Reduction of GO

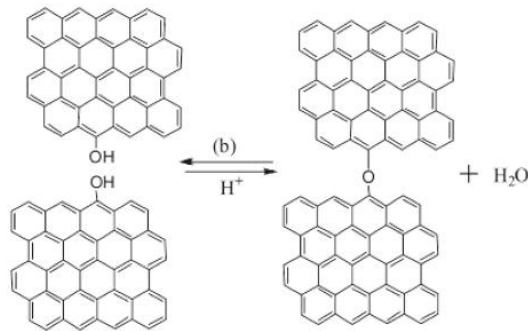


그림 12 수열합성방법을 통한 산화그래핀의
환원과정

수열합성을 하기 위한 실험용 제작기구를 자체 제작하였다. 25mL 유리 병 내부에서 산화그래핀이 스펡코팅된 시편을 넣어 공정을 진행하였고, 수열 합성을 위해서는 용기의 완전 밀폐가 필요로 한다. 유리병을 밀폐 해주기 위한 기구 사이에 유리병을 놓고 유리병 위아래에는 테플론 페이퍼를 놓고 같이 체결한다. 테플론 페이퍼의 역할은 열에 의한 유리의 팽창으로 인한 파손을 막아주는 역할을 한다.

◆ **Homemade jig for Hydrothermal method**

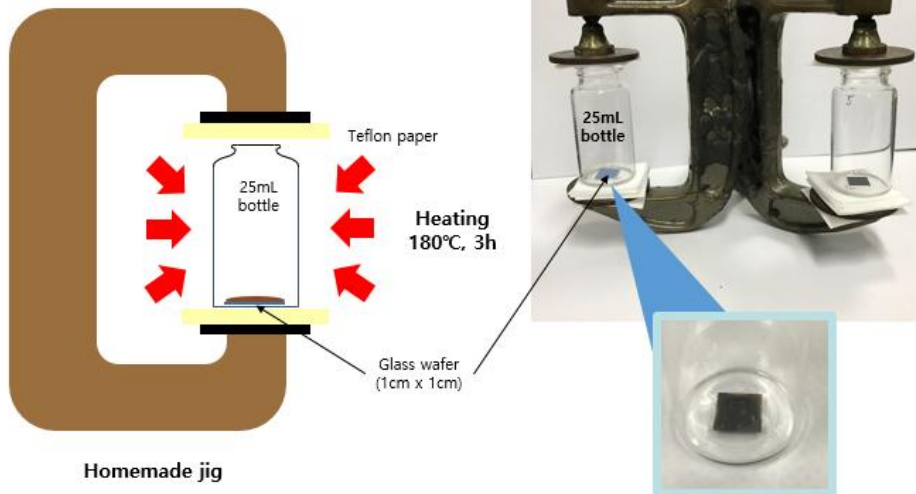


그림 13 수열합성방법을 위한 제작기구의 개념도 및 실제 사진

제작기구에 시편까지 결합한 이후, 전체 구조물을 가열챔버에 넣고 180℃, 3시간 공정을 진행한다. 스핀코팅 이후 기판 위에 존재하는 산화그래핀 용액 중 수분이 그래핀 박막을 합성하는 데에 영향을 미친다. 공정이 완료되면 기판 위에 그래핀 박막이 생성된다. 유리기판 위에 생성된 그래핀 박막은 그대로 수면 위에 띄워주면, 유리 기판은 아래로 가라앉게 되며, 그래핀 박막은 수면 위에 떠오르게 된다. 이는 그래핀 박막의 소수성 특성으로 인하여 물에 뜨는 것이다. 유리기판과 분리된 그래핀 박막은 잘 건져내면 다음 그림과 같은 독립적인 그래핀 박막을 얻을 수 있게 된다.

◆ Detaching from glass substrate

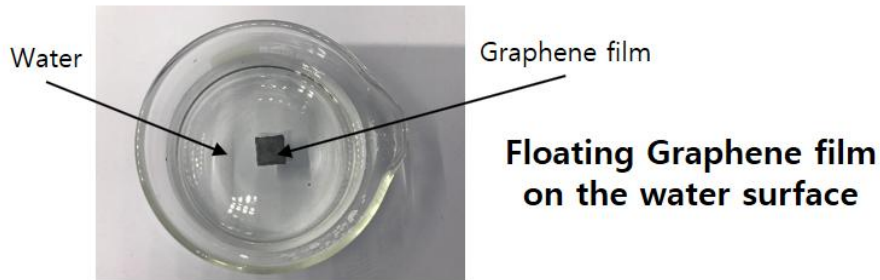


그림 14 수면 위에서 유리기판으로부터 그래핀 박막을 분리

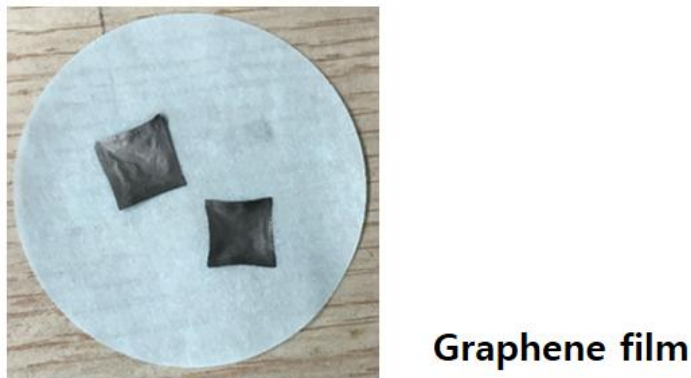


그림 15 그래핀 박막

180℃의 공정온도 조건은 산화그래핀을 그래핀과 거의 유사한 성질을 갖게 한다고 알려져있다. Kian Ping Loh 그룹에서는 산화그래핀 수용액을 다양한 온도 조건에서 수열합성을 하며 이후 얻어진 물질의 특성에 대해서 연구를 하였다. 연구에 따르면, 라만분석(Laman spectroscopy)를 이용하여 분석한 결과, 일반 산화그래핀 수용액의 D/G 비율(0.96)보다 180℃ 수열합성 이후 얻어진 환원된 산화그래핀 수용액의 D/G 비율(0.90)이 더 낮다고 보고한다. 이는 수열합성과정을 통해서 얻어진 환원된 산화그래핀은 sp^2 결합 네트워크를 회복하는 환원과정을 통하여 그래핀과 그 특성이 더 가까워졌다는

뜻이다[13].

◆ Figure of Whole Process

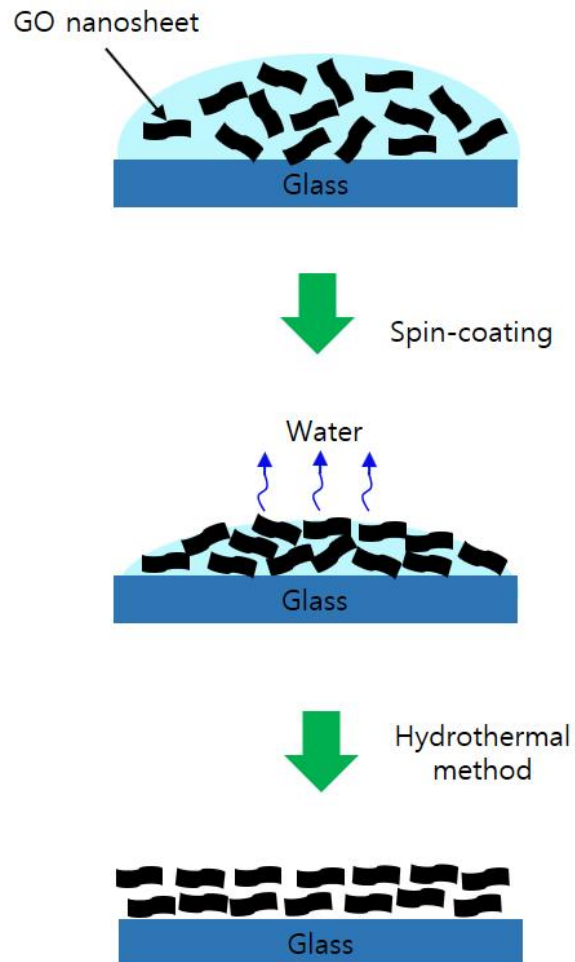


그림 16 전체 공정 과정 개념도

3. 결과 및 분석

3.1 그래핀 박막 분석

제작한 그래핀 박막은 10회, 20회, 30회 스핀코팅으로 공정 진행하였고, 모두 free-standing이 가능하다. 스핀코팅 직후, 유리 기판 위에는 산화그래핀이 수용액 상태로 일부 존재하는 것을 확인하였으나, 수열합성공정 이후에는 그래핀 박막 위에 수분만 맺혀있는 것으로 보아 고온 조건에서 산화그래핀 나노시트 간의 탈수현상으로 인하여 그래핀 박막이 잘 합성되었다고 할 수 있다. 만들어진 박막은 유연하여 어느 정도의 구부려도 찢어지거나 부서지지 않는 기계적인 강도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

◆ Coating speed : 650RPM

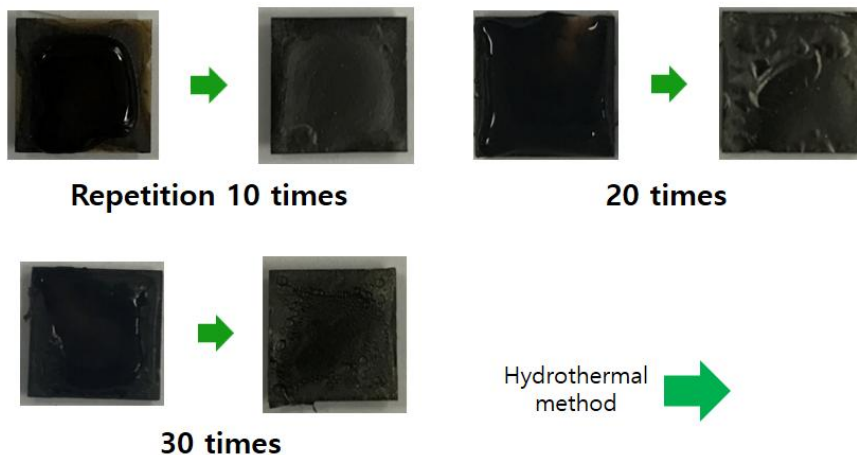


그림 17 스핀코팅 반복횟수에 따른 그래핀 박막 제작

◆ Free-standing

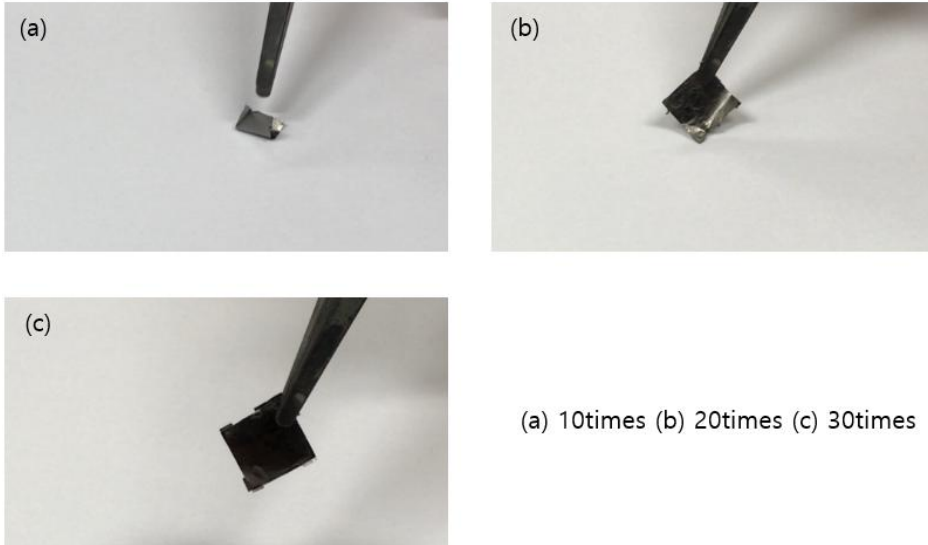


그림 18 Free-standing이 가능한 그래핀 박막. 구부러져도 찢어지거나 부서지지 않음. (a) 10회 코팅, (b) 20회 코팅, (c) 30회 코팅

코팅 반복 횟수에 따른 다양한 그래핀 박막들의 외관상 차이는 크지 않으며, 모두 반복적인 기계적 강도를 가하여도 박막 형상을 잘 유지하는 것을 볼 수 있다. 정량적인 기계적 강도를 측정하지는 않았으나 그래핀 박막이 별도의 지지체 없이 독립적으로 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 통하여 그래핀 박막의 단면의 형상을 확인하였다. 5mg/mL 농도의 산화그래핀 수용액을 10회 스핀코팅한 시편이며, 두께는 1 μ m 내외의 값을 가진다. 또한, 그래핀 나노시트들이 나란히 정렬 및 적층되어 박막 형상을 잘 유지하는 것을 볼 수 있다. 그러나 박막 내부에 그래핀 나노시트들 간의 간격이 일정하지 않은 것으로 보아 개선이 필요하다.

◆ SEM Image analysis (5mg/mL, 1cm x 1cm))

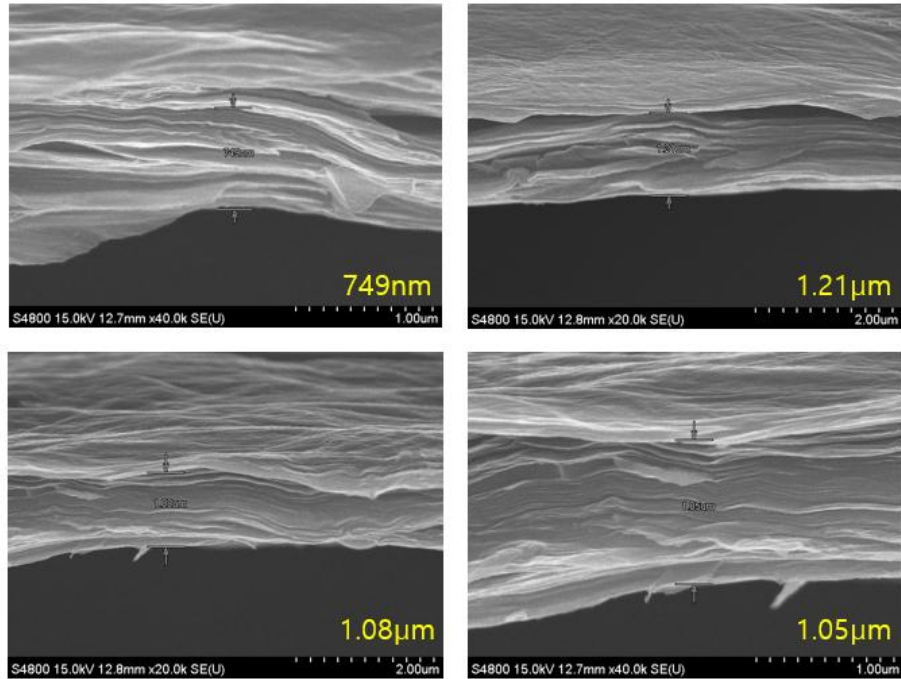
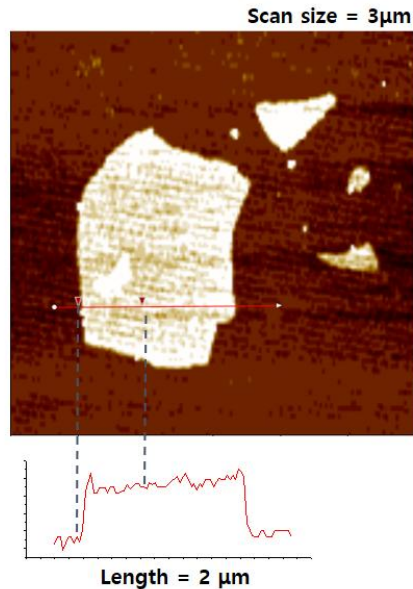


그림 19 그래핀 박막 단면의 주사전자현미경 분석 이미지

원자간힘 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 통하여 그래핀 나노시트와 그래핀 박막의 특성을 분석하였다. 먼저, 산화그래핀은 0.66nm의 두께로 순수한 그래핀보다 두꺼운 것으로 보아 산소기능기가 그래핀 표면에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 나노시트의 길이는 약 2 μ m 정도이다. 그래핀 박막은 두께가 1 μ m 내외로 앞서 주사전자현미경으로 분석한 결과와 같다. 또한, 그래핀 박막의 층이 존재하는 것을 분석을 통해서 알 수 있는데, 이는 그래핀 나노시트들이 다중층으로 박막을 형성하고 있는 것을 의미한다.

◆ AFM Image analysis

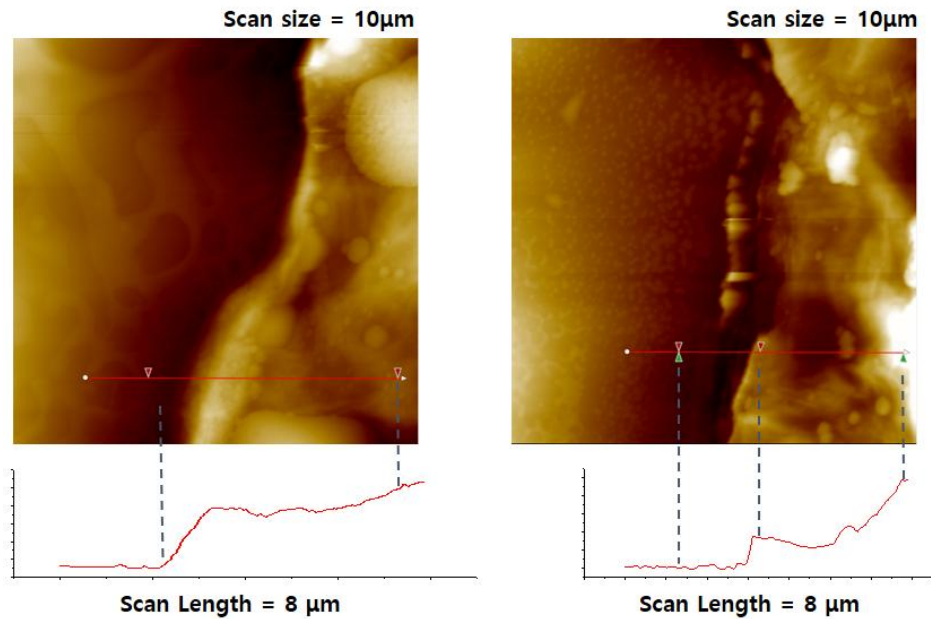
1) GO nanosheet



GO nanosheet
Thickness = 0.66nm

그림 20 산화그래핀 나노시트의
원자간힘 현미경 분석 이미지

2) Graphene film(5mg/mL, 1cm x 1cm)



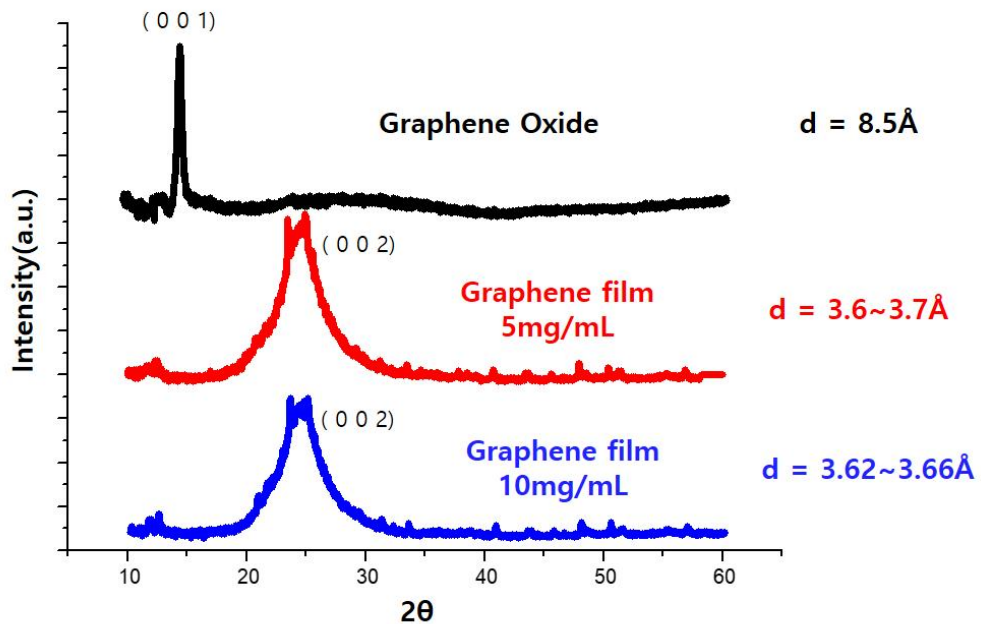
Graphene film
Thickness = 948nm

Thickness = 991nm

그림 21 그래핀 박막의 원자간힘 현미경 분석 이미지

엑스선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석을 통하여 그래핀 박막을 이루는 구성 성분 및 정렬도를 확인할 수 있다. 분석 시편은 산화그래핀, 그래핀 박막(5mg/mL, 10mg/mL)이다. 기존 연구에서 보고하고 있듯이 산화그래핀은 2θ 값이 13° 근처에서, 그래핀은 25° 근처에서 XRD 강도를 갖는다[14]. 이를 통하여 본 연구에서 합성한 산화그래핀과 그래핀 박막도 같은 성질의 것임을 알 수 있다. 또한, 나노시트들 간의 내부층간격(d)을 분석할 수 있는데, 산화그래핀은 8.5 Å, 그래핀은 3.6Å를 갖는다. 이는 그래핀 박막의 내부층 간격은 산화그래핀의 표면에 존재하는 산소기능기의 감소의 이유로 줄어드는 것이다. 한편, 그래프의 모양의 뾰족한 정도에 따라서 나노시트들 간의 정렬도를 판단할 수 있다. 제작된 박막은 $20 \sim 30^\circ$ 의 분포를 갖는 2θ 값을 갖는다. 수열합성과정을 통해서 일어나는 탈수과정으로 나노시트들 간에 결합이 일어나는데 이 과정에서 정렬도가 흐트러졌을 것으로 생각된다. 또한, 산화그래핀 농도에 따른 그래핀 박막의 엑스선 회절 강도 값의 차이는 크지 않은 것으로 보인다.

◆ XRD Data analysis

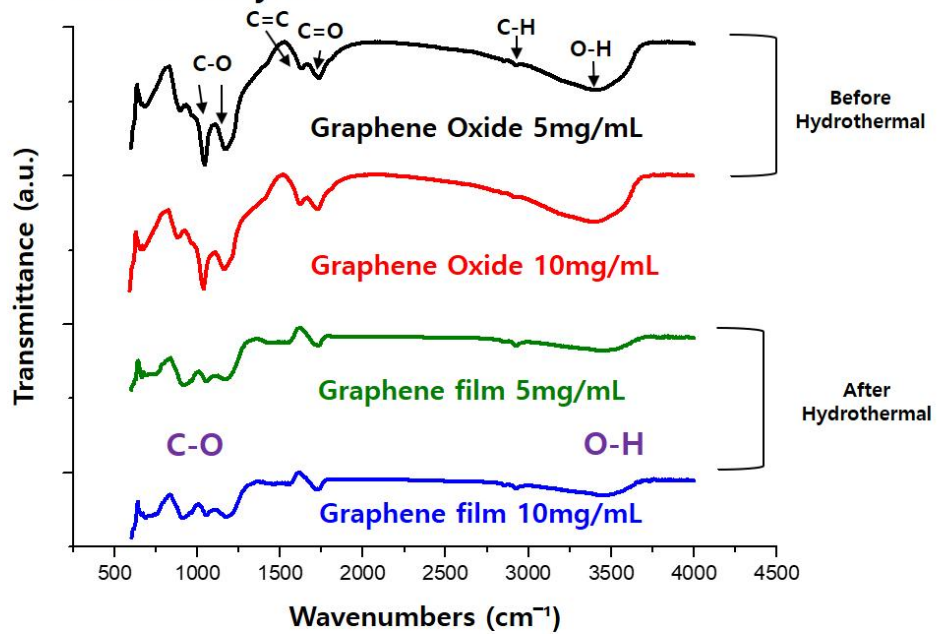


- The spacing of Graphite is 3.36Å.
- Because of remaining oxygen functional group, graphene film has the spacing.
- From the peak broadening, the stacking of graphene was not well ordered.

그림 22 엑스선 회절 분석 이미지

푸리에 변환 적외선 분광계(Fourier-Transform Infrared spectroscopy, FT-IR)를 이용하면 그래핀 표면의 기능기의 존재를 분석할 수 있다. 수열합성과정이 산화그래핀 표면의 기능기에 어떤 영향을 미치는지 분석할 수 있는데, 시편은 산화그래핀(수열합성 전, 5mg/mL, 10mg/mL)과 그래핀 박막(수열합성 후, 5mg/mL, 10mg/mL) 시편을 분석하였다. 파장대별로 산소기능기를 대응시키면, 3400cm^{-1} 파장은 히드록실기(-OH), 2920cm^{-1} 파장은 -C-H 결합, 1730cm^{-1} 카르보닐기(-C=O), 1630cm^{-1} 파장은 C=C 결합, 1170cm^{-1} 과 1050cm^{-1} 은 카르보닐기이다. 가장 큰 차이를 보이는 3400cm^{-1} 파장과 1050cm^{-1} 파장의 감소를 볼 수 있다. 기존 연구에 따르면 3400cm^{-1} 파장은 히드록실기 (-OH), 1050cm^{-1} 파장은 카르보닐기(-C=O)에 대응된다. 따라서, 수열합성과정을 통해서 산소기능기들의 감소를 확인할 수 있다. 산화그래핀 농도에 의한 그래프 개형의 차이는 크지 않은 것으로 보아 농도의 차이로 인해 산소기능기의 변화가 발생하지 않는다는 것을 확인하였다.

◆ FT-IR Data analysis



- "-OH bonding, -C-O bonding" are weak.
- From the hydrothermal method, that bondings signal go weak.

그림 23 푸리에 변환 적외선 분광계 분석 이미지

3.2. 대면적 그래핀 박막 제작

스핀코팅과 수열합성방법을 이용하여 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 크기의 대면적 그래핀 필름을 만들 수 있었다. 사용된 산화그래핀 용액의 농도는 10mg/mL , 회전속도 120RPM의 스핀코팅을 진행하였다. 또한, 유리기관 면적이 넓어졌으므로, 큰 반응용기를 사용하여 수열합성을 진행하였다. 회전속도를 낮춘 이유는 면적이 넓어진 만큼 필요한 산화그래핀 용액의 부피가 많아지게 되는데, 같은 회전속도로 코팅을 하게 되면 기관 위에 남는 용액의 부피가 줄어들게 된다. 이를 보완하고자 스핀코팅 속도를 현저하게 낮추었다. 공정 완료 이후 사진은 다음과 같다.

◆ Synthesis Graphene film from SUS reactor

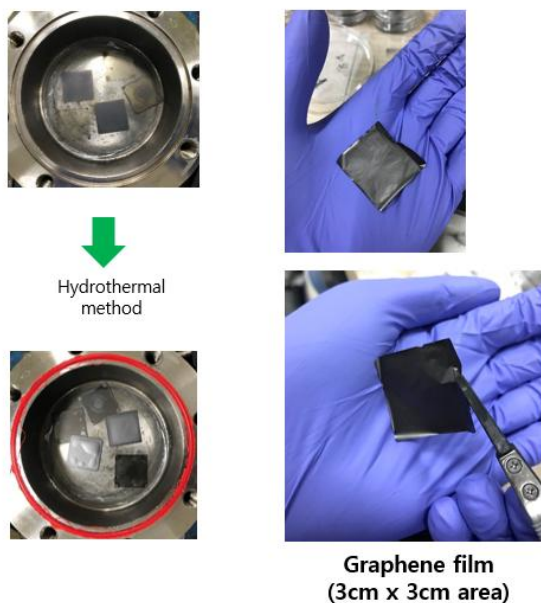


그림 24 대면적 그래핀 박막 제작

3.3 기체 분리(Gas separation)

기체분리 연구분야 중 하나인 이산화탄소 분리분야는 이산화탄소의 온실효과로 인한 피해를 최소화하기 위한 연구로 주목을 끌고 있다. 다양한 기체들이 온실효과에 영향을 주나 이산화탄소는 전체 온실효과가스의 약 60% 정도를 차지하고 있는 것으로 알려져 배출량을 줄이는 것이 중요하다. 다양한 산업활동의 산물로 이산화탄소의 발생은 피할 수 없기 때문에 발생원으로부터 조기에 이산화탄소를 포집하여 제거하는 것이 온난화현상을 줄이는 방법이라고 할 수 있다.

기체분리 연구자들은 구조가 단순하며, 효율적인 분리막을 만드는 연구에 집중하고 있다. 분리막의 분리성능은 투과율(permeability)과 선택도(selectivity)에 의해 결정된다. 기체 투과율은 기체가 분리막을 투과하는 속도로써, 분리막 자체의 특성, 투과 기체의 성질(크기, 모양, 극성), 분리막과 기체의 상호작용에 의하여 결정된다. 선택도는 기체에 따른 투과율 혹은 투과도(permeance)의 상댓값으로 결정된다. 투과도는 분리막 두께에 의존적이므로 일반적으로 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 투과율은 투과도를 두께로 나눈 분리층 고유의 성질이다.

제작한 그래핀 박막을 기체분리에 활용하기 위한 실험 설비이다. 제작한 그래핀 박막을 기존 상용 분리막(Omnipore, 0.45 μ m, JH)과 알루미늄 마스크 테이프를 이용하여 다음 그림과 같은 형태로 고정해준다. 상용 분리막은 그래핀 박막의 추가적인 손상을 방지하고자 결합시키는 것이다. 그리고 그래핀 박막을 기체가 투과할 수 있도록 위아래 반지름 1mm 크기의 구멍을 만들어준다. 그래핀 박막을 주변으로 에폭시를 접착시켜 기체의 누출을 방지한다.

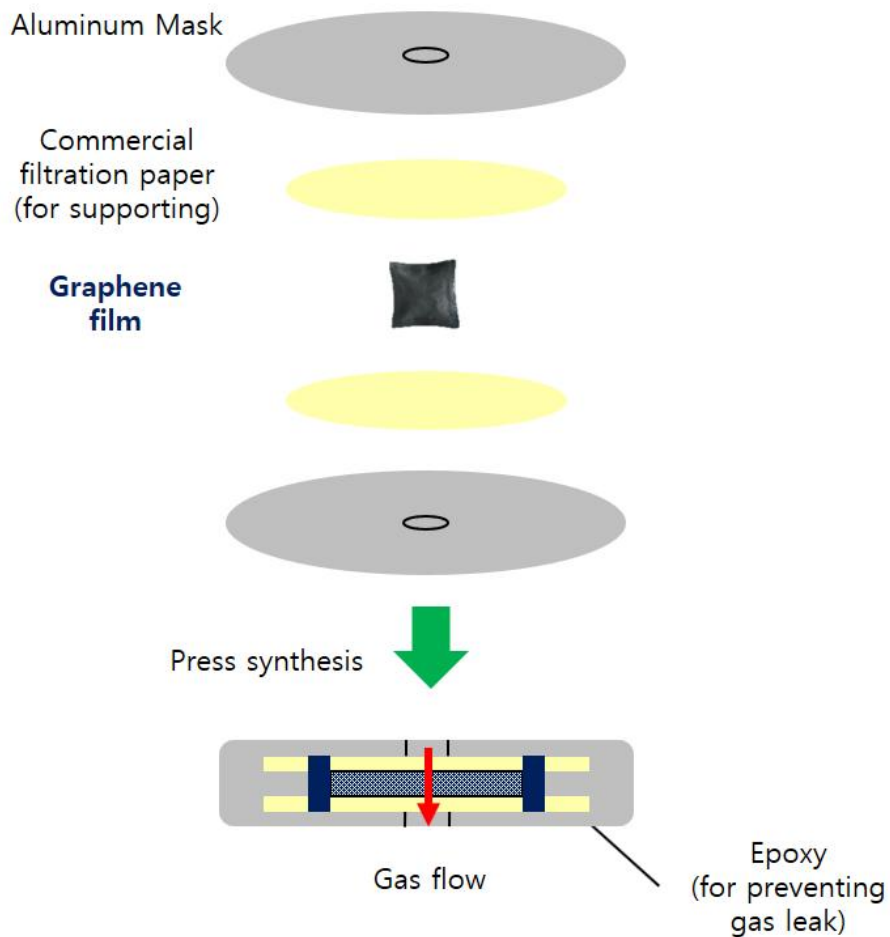


그림 25 기체 분리를 위한 시편 제작

만들어진 기체 분리 시편은 다음 그림과 같은 분리장비에 결합하여 기체투과도를 측정한다. 사용된 기체는 이산화탄소와 질소이며, 각각 기체에 대한 투과도를 측정하기 위해 버블유량계(Bubble flow meter)를 이용한다. 버블유량계 내부에는 얇은 비누거품막이 존재하며, 기체를 투과시키면 거품막이 위로 상승한다. 기체투과속도가 빠르다면 거품막이 빠른 속도로 상승하게 된다.

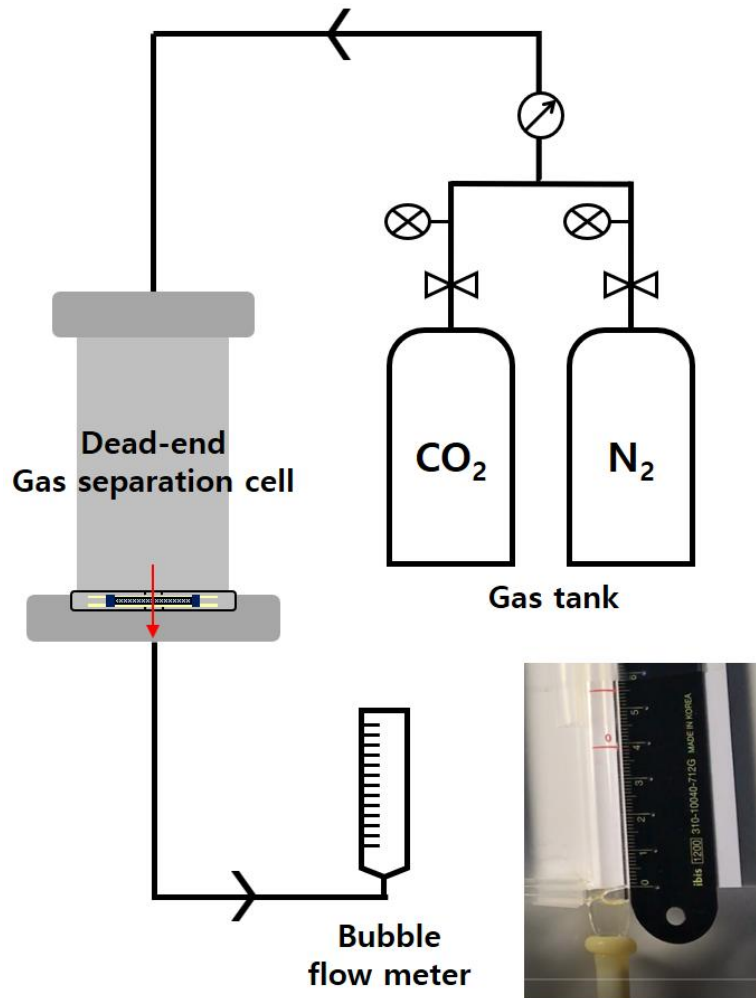


그림 26 기체 분리 장비를 통한 이산화탄소와 질소의 기체 분리, 버블 유량계(Bubble flow meter)

실험 편의상 기체의 투과도를 측정하였다. 투과도의 단위는 다음과 같다.

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$$

따라서, 특정압력을 걸어주었을 때, 기체의 이동속도로 이해할 수 있다. 실험은 산화그래핀 농도에 따른 2가지 그래핀 박막에 대한 선택도를 측정하였다.

◆ 5mg/mL

Permeance unit : GPU

Gas	Permeance	Selectivity(N ₂ /CO ₂)
CO ₂	97678	1.50
N ₂	146262	

◆ 10mg/mL

Gas	Permeance	Selectivity(N ₂ /CO ₂)
CO ₂	72940	2.55
N ₂	186240	

- As concentration of GO increases, Selectivity goes up **because of much more GO layers in films.**
- $1\text{GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2(\text{s} \cdot \text{cmHg})$
 $= 3.3 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$

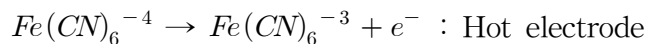
표 1 산화그래핀 농도에 따른 그래핀 박막의 투과도 및 선택도

일반적으로 기체의 동적 크기(kinetic diameter)에 따라서 투과속도가 정해져있고, 이산화탄소는 3.3Å, 질소는 3.64Å 로 크기가 작은 이산화탄소가 더 빠른 것으로 알려져 있다. 그러나 제작한 그래핀 박막은 이와 다른 경향의 결과가 보여진다. 이러한 결과는 기존 연구에서도 시뮬레이션 결과를 통해 보고되고 있다. 이산화탄소가 동적 크기가 작음에도 불구하고, 박막 내부의 구멍에 존재하는 구멍의 H-passivation 으로 강한 정전기적 걸러짐 현상이 일어난다는 것이다. 따라서, 이산화탄소의 투과도가 더 낮을 수 있다는 주장이다[17]. 또한, 투과도 자체값이 크므로 일반적인 분리막보다 분리속도가 빠를 수 있다. 이는 그래핀 박막 내부에 존재하는 구멍들의 수가 많아 원활한 투과가 일어난다고 생각할 수 있다.

농도에 따라 선택도가 달라지는 이유는 높은 농도의 그래핀 박막은 그래핀의 양이 그만큼 많아지고, 두께가 두꺼워져 정전기적 걸러짐 현상이 잘 일어날 수 있을 것이다.

3.4 열 전지(Thermocell)

열 전지는 온도차 부식 전지(Thermogalvanic cell) 또는 열-전기화학 전지(Thermo-electrochemical cell)로도 알려진, 내부에 존재하는 열 전지 전극간의 온도 차이를 전기에너지로 변환하는 전기화학 전지이다. 열 전지 구동의 원리는 다음 식과 그림을 통하여 설명한다.



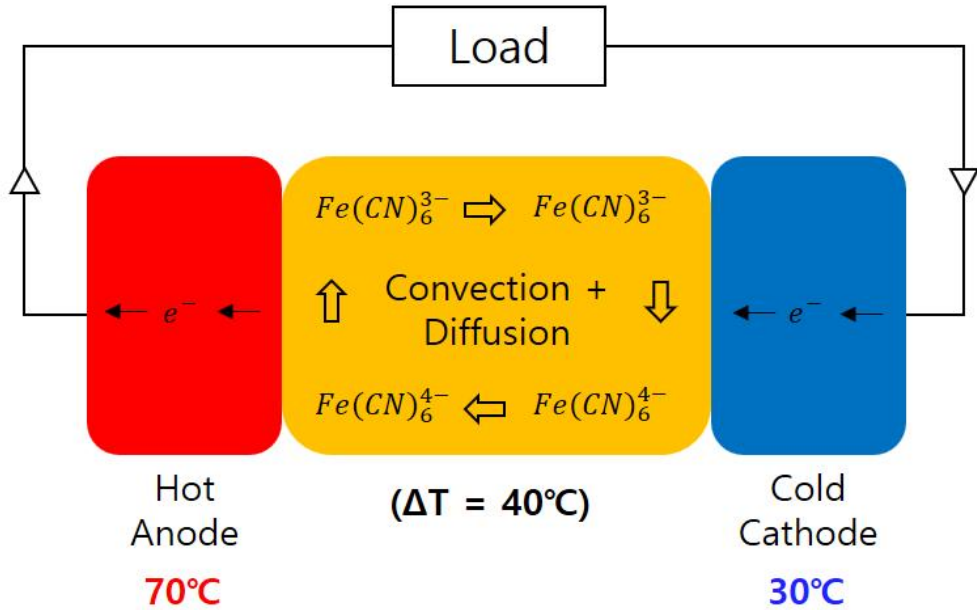
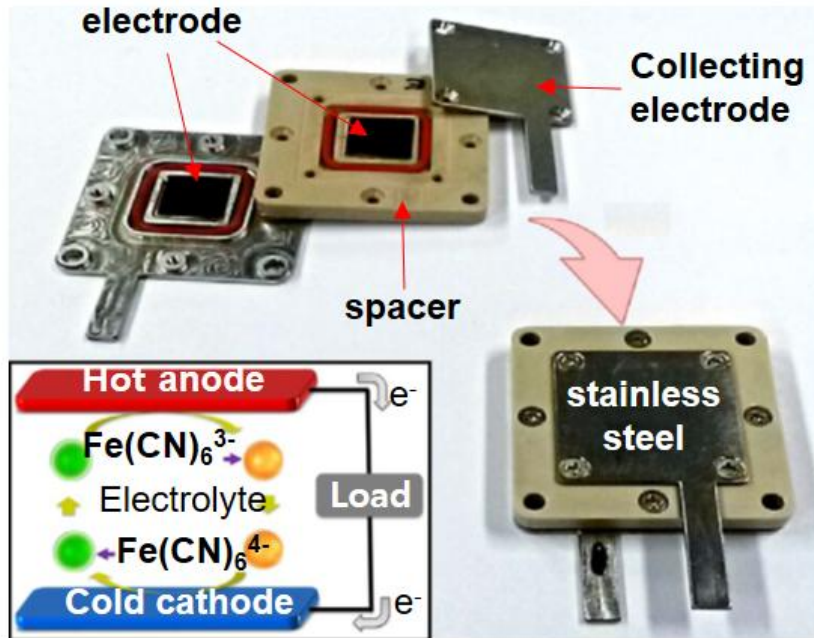


그림 27 열 전지 구동 개념도

뜨거운 전극에서 산화, 차가운 전극에서 환원이 일어나 두 전극 사이에서 전위 차이가 발생한다. 전위 차이는 외부로 전자를 흐르게 하고, 전해질 내에서는 이온의 이동으로 지속적인 산화 환원 과정이 일어나게 된다. 연구에서 사용된 Ferry/Ferrocyanide ($\text{Fe(CN)}_6^{-4}/\text{Fe(CN)}_6^{-3}$)이며 탈이온수에 0.4M의 농도로 용해되어 있는 수용액을 이용한다. 해당 전해질은 온도차이당 1.43mV의 전압을 발생시키는 열전계수(seebeck coefficient)를 갖는다.

◆ Experimental Set up



H.W. Im et al. Nature communication (2016)

그림 28 열 전지 실험 장비 실물 사진

실험 장치는 다음과 같다. 전압을 측정하기 위한 양쪽 전극에 각기 그래핀 박막을 탄소접착제(Carbon paste)를 이용하여 접착한다. 이후, 전극과 전극 사이에 스페이서(spacer)를 결합하고, 사이 공간에 전해질을 넣고, 전해질이 새어나오는 것을 방지하기 위하여 O-ring을 끼운다. 이후 전극에 가해지는 전압을 측정하기 위하여 회로를 구성한다. 마지막으로, 양단 전극에 각각 70℃, 30℃의 온도를 걸어준다.

실험 시편은 농도 10mg/mL 산화그래핀으로 합성한 그래핀 박막과, 같은 시편을 400℃ 열처리 한 그래핀 박막이다. 400℃ 열처리를 통하여 내부 전극의 전기전도성을 높이고, 그로 인한 열 전지 자체의 내부 저항을 87.6Ω에서 59Ω으로 줄이는 효과를 확인하였다. 이는 그래핀 박막이 열전지 전극으로써의 가능성을 가짐을 의미한다. 또한, 전력밀도(Power density)를 이용한 열전지 성능을 확인하였다. 기존 구리 전극에 비하여 열처리 시편은 상대적으로 낮은 0.07을 갖는다. 그러나 열처리 되지 않은 시편에 비하여 20% 정도의 증가를 확인할 수 있으므로 열 전지 전극으로써 활용이 가능하다고 생각된다. 또한, 그래핀 박막의 유연하고 강건한 특성을 활용하여 유연 열 전지 소자에 적용이 가능할 것이다.

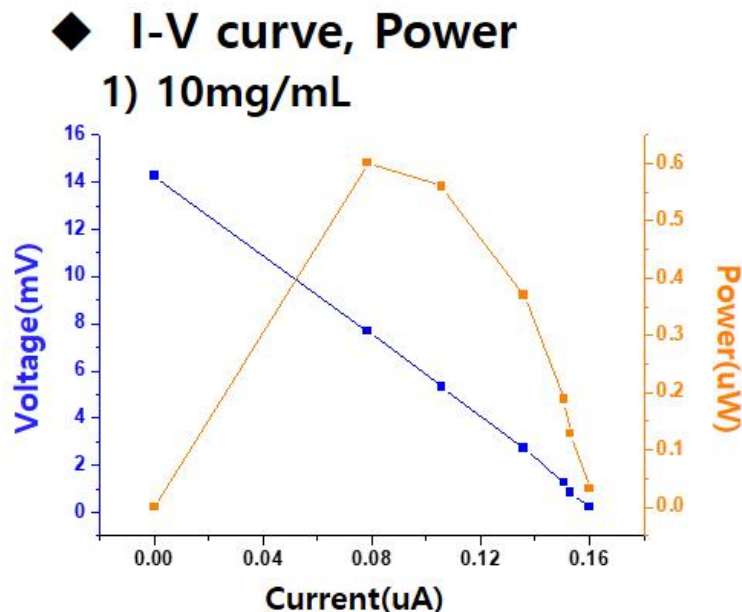


그림 29 그래핀 박막(10mg/mL) 전압-전류-전력 그래프

2) 10mg/mL + 400°C annealing

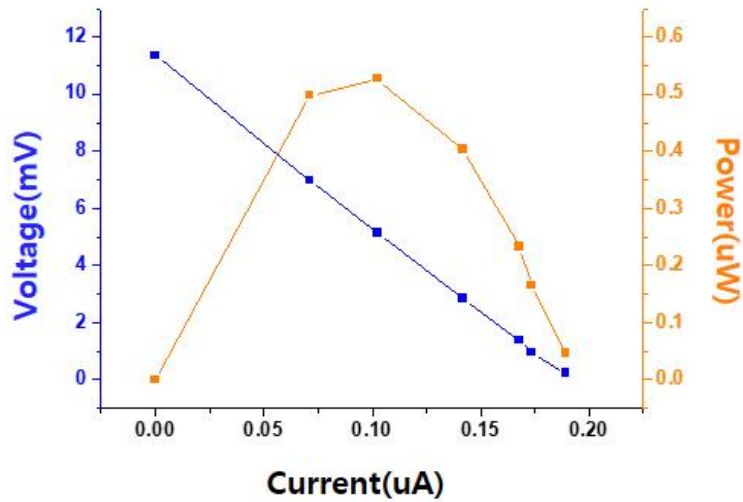


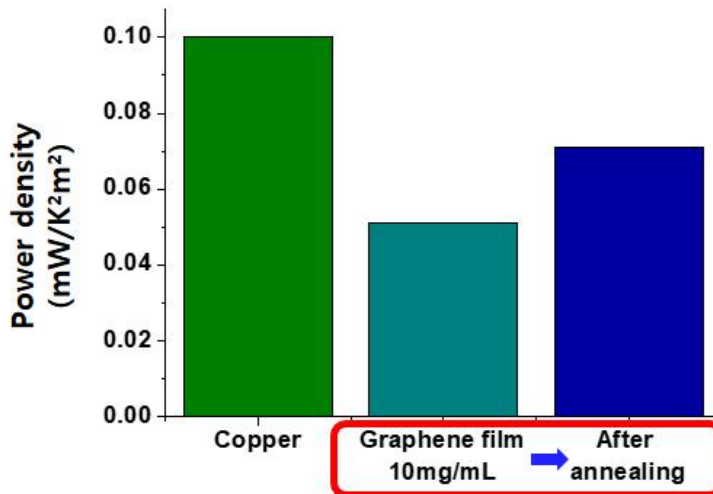
그림 30 그래핀 박막(10mg/mL) + 400°C 열처리
전압-전류-전력 그래프

◆ Internal Resistance

Sample	Internal Resistance
10mg/mL	87.6
After Annealing	59

표 2 그래핀 박막과 열처리 그래핀 박막의 내부 저항 비교

◆ Power density



Sample	Power density (mW/K ² m ²)
10mg/mL	0.05
After Annealing	0.07

그림 31 , 표 3 그래핀 박막과 열처리 그래핀 박막의 전력 밀도 비교

내부 저항의 감소와 전력 밀도 의 증가의 원인은 열처리를 통하여 그래핀 박막의 내부에 존재하는 산소기능기들의 추가적인 감소로 인해 발생한 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 산화그래핀을 직접 합성하고 스핀코팅과 수열합성방법을 결합하여 유연하고 별도의 지지체 없이 Free-standing이 가능한 그래핀 박막을 제작하였다. 스핀코팅법의 원심력을 이용하여 산화그래핀의 정렬도를 높임과 동시에 유리 기판 위에 도포가 가능하며, 이후, 수열합성방법을 통하여 그래핀 나노시트들 간의 결합을 유도하고 1 μ m 두께의 얇은 박막 형태의 그래핀 구조체를 만드는 방법을 고안했다.

그래핀 박막의 자체 특성 분석을 통하여 그래핀 박막 구조체의 합성 원리를 규명했으며, 이것을 토대로 대면적의 그래핀 박막을 제작할 수 있었다. 또한, 제작한 그래핀 박막(10mg/mL)을 기체분리막으로 활용하여 질소/이산화탄소 선택도(2.55)를 확인하였다. 한편, 열 전지 전극으로 적용하여 구리 전극과 유사한 값의 전력 밀도(0.07)를 확인하여 유연한 열 전지 소자의 전극으로써의 가능성을 확인하였다. 제작한 그래핀 박막의 특성과 공정과정을 개량한다면 여러 우수한 특성을 갖는 그래핀을 이용한 박막을 제작하여 다양한 연구 및 상업적 용도에 맞추어 접목이 가능할 것이다.

참 고 문 헌

- [1] A. K. GEIM AND K. S. NOVOSELOV The Rise of Graphene Nature, Vol. 6, pp. 183~191.
- [2] Yanwu Zhu , Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts , and Rodney S. Ruoff * Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications Adv. Mater. 2010, 22, 3906 - 3924
- [3] Zheng. Q., Kim.J.-K. Graphene for Transparent Conductors - Synthesis, Properties and Applications Springer 2015. XVI. 220 p. 124 illus., 88illus. In color., Hardcover. ISBN: 978-1-4939-2768-5
- [4] Peter W. S. et al. Epitaxial graphene on ruthenium Nature Materials 7, 406 - 411 (2008)
- [5] Wei Wu. et al. Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes Nanotechnology 23 (2012) 035603 (8pp)
- [6] Xuesong Li and Rodney S. Ruoff et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils Science (2009) vol 324. 1312-1314
- [7] Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao and Hansheng Li Vapor diffusion synthesis of CoFe₂O₄ hollow sphere/graphene composites as absorbing materials J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 735-744
- [8] H.W. Kim et al. Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes Science (2013): Vol. 342, Issue 6154, pp. 91-95
- [9] Xingke Ye et al. Producing large-area, foldable graphene paper from graphite oxide suspensions by in-situ chemical reduction process Carbon 114 (2017) 424-434
- [10] Chun Kiang Chua and Martin Pumera The reduction of graphene oxide with hydrazine: elucidating its reductive capability based on a reaction-model approach Chem. Commun., 2016, 52, 72-75

- [11] K. E. Lee et al. Liquid crystallinity driven highly aligned large graphene oxide composites *Journal of Solid State Chemistry*. (2015)
- [12] Yuxi Xu et al. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process *ACS Nano*, 2010, 4 (7), pp 4324 - 4330
- [13] Yong Zhou, Qiaoliang Bao, Lena Ai Ling Tang, Yulin Zhong, and Kian Ping Loh Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties *Chem. Mater.* 2009, 21, 2950 - 2956
- [14] Fatima Tuz Johra et al. Facile and safe graphene preparation on solution based platform *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5):2883 - 2887 (2014)
- [15] Hang Li et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation *Science* (2013) Vol. 342, Issue 6154, pp. 95-98
- [16] Srinivas Gadipelli , Zheng Xiao Guo Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation *Progress in Materials Science* 69 (2015) 1 - 60
- [17] Yong Wang, Qingyuan Yang, Jinping Li, Jiangfeng Yang and Chongli Zhong Exploration of nanoporous graphene membranes for the separation of N₂ from CO₂: a multi-scale computational study *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2016, 18, 8352
- [18] Fatimah Abdulbaqi Alussail Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide Films Waterloo, Ontario, Canada, 2015
- [19] M.D. Tyona A theoritical study on spin coating technique *Advances in Materials Research*, Vol. 2, No. 4 (2013) 195-208
- [20] Benjamin Pollard Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition Department of Physics, Pomona College May 2, 2011
- [21] Byung Min Yoo, Jae Eun Shin, Hee Dae Lee and Ho Bum Park Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications *Chemical Engineering* 2017, 16:39 - 47

- [22] 천영아, 남진수, 손경수, 임영태, 안원기, 정봉근 산화그래핀 박막 코팅기술 개발 및 특성평가 Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, Vol. 39, No. 5, pp. 463~469, 2015
- [23] Harshal P. Mungse, Om P. Sharma, Hiroyuki Sugimura and Om P. Khatri Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide in sub- and supercritical water RSC Adv., 2014, 4, 22589
- [24] K. M. Al-Shurman, H. Naseem CVD Graphene Growth Mechanism on Nickel Thin Films the Proceedings of the 2014 COMSOL Conference in Boston

Abstract

Synthesis of graphene film by spin-coating and hydrothermal method

JUN HO LEE

Mechanical and Aerospace Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Graphene is a two-dimensional and thin material having a hexagonal honeycomb structure made of carbon. This material attracts attention to many scientists and engineers which has tensile strength superior to steel, high thermal conductivity at room temperature, excellent conductivity, flexible and transparent properties

There are many methods for obtaining graphene e.g. mechanical peeling method, epitaxial growth method, chemical vapor deposition method (CVD). However, there is a disadvantage that a large amount of graphene can not be synthesized . There is a chemical stripping

method in which a strong acid is used to replace them. With bonding an oxygen functional group between the surface of the graphite and the inner layer, the graphene layer is separated. The graphene oxide produced in this way can be returned to graphene (Reduced Graphene) again through an additional reduction process.

Graphene oxide can stably disperse in an aqueous solution with an oxygen functional group having a high specific surface area. From that characteristics, it is possible to induce other chemical reactions and solution processes, which is advantageous for making a complex with the graphene oxide structure. As a related study, researches have been actively carried out in fields of electrodes of energy storage devices, transparent electrodes and films.

From combination of a spin-coating method, which is a method of applying a solution on a target substrate by using centrifugal force, and a hydrothermal synthesis method (Hydrothermal method), which creates a reduced graphene structure in the state of superheated vapor, we can synthesize a graphene thin film. The fabricated graphene film is analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) for identifying the geometric structure and chemical structure of the thin film.

In this paper, a combination of spin coating and hydrothermal

synthesis method was used to prepare a flexible graphene thin film, maintaining the shape independently without additional supports and additives. Through the presented method we were able to rearrange graphene nanosheets and synthesize a large area graphene thin film which graphene thin films were prepared by laminating them.

In addition, the graphene film is utilized as a gas separation membrane capable of selectively separating carbon dioxide/nitrogen by reducing the thickness of the inner layer for the arrangement of graphene nanosheets by spin coating and reduction of graphene oxide by hydrothermal synthesis. In addition to this, it was utilized as an electrode of a flexible thermocell electrode from the electrical characteristics of graphene.

keywords : Graphene Oxide, Spin-coating, Hydrothermal Synthesis method, Graphene Thin film, Gas separation, and Thermocell

Student Number : 2015-22736